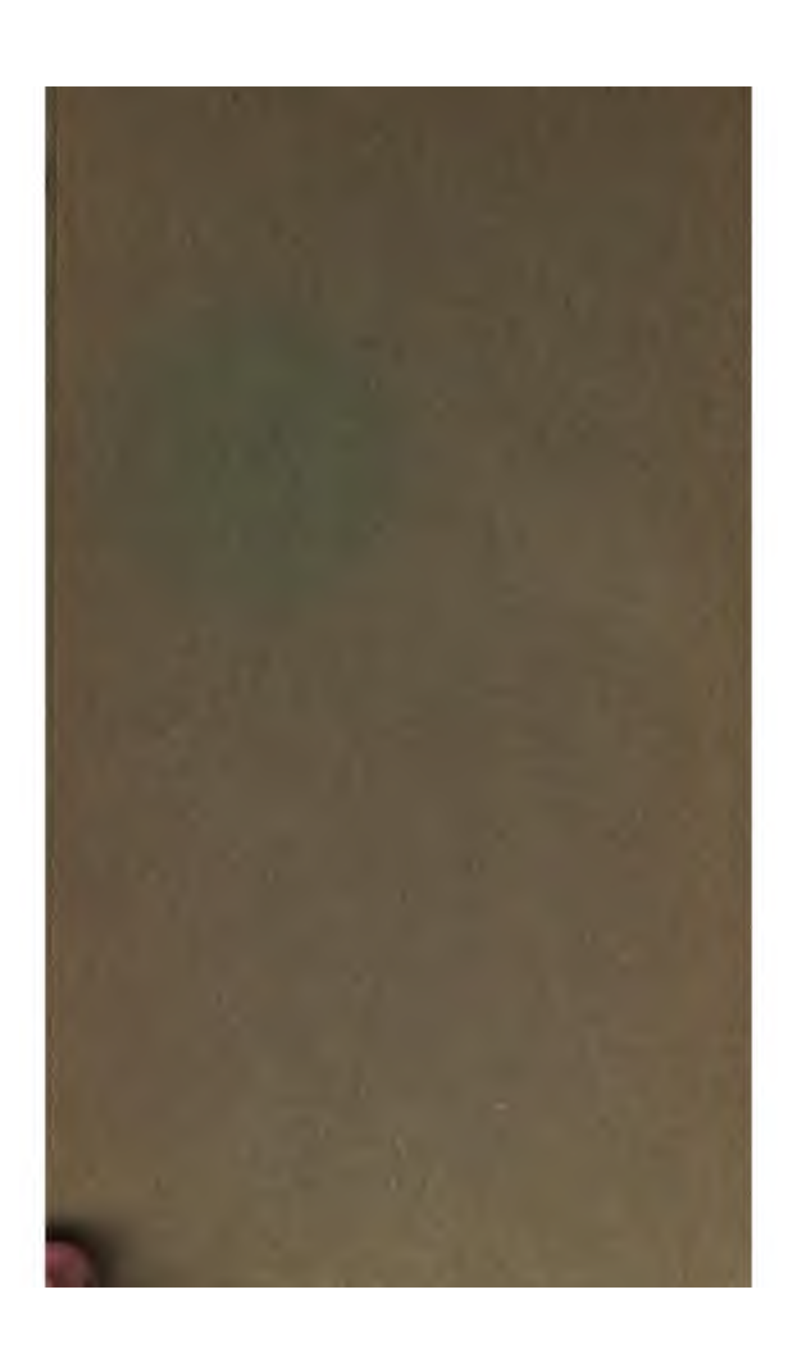












Grundbegriffe

der

allgemeinen physikalischen Chemie

von

Dr. Kurt Arndt.

BERLIN.
MAYER & MÜLLER.
1900.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
209004
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
R 1901 L.

Vorrede.

Angesichts der vielen und bedeutsamen Forschungen, die uns die letzten Jahre auf dem Gebiete der allgemeinen physikalischen Chemie gebracht haben, schien es ein Bedürfnis, die gegenwärtigen Anschauungen dieser Wissenschaft in kurzer Fassung zusammenzustellen. Ich hoffe durch die Veröffentlichung der folgenden Übersicht auch anderen, welche sich für physikalische Chemie interessieren, nützlich zu sein.

Als Litteratur sei genannt: Der soeben in dritter, gänzlich umgearbeiteter Auflage erschienene „Grundriss der allgemeinen Chemie" von W. Ostwald, der auch meiner Zusammenstellung teilweise zu Grunde liegt; Nernst, „Theoretische Chemie" 1898; van't Hoff, „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie" 1898/99; Planck, „Thermodynamik" 1897 u. s. w.



Die allgemeinen Gesetze, auf denen die Chemie beruht, sind folgende:

1. Die Erhaltung der Masse: Bei allen chemischen und physikalischen Aenderungen der Stoffe bleibt die Summe ihrer Massen — gemessen durch ihre Gewichte — konstant.

2. Die Erhaltung der Energie: Bei allen Veränderungen in der Natur kann die vorhandene Energie wohl andere Formen annehmen, ihre Summe bleibt aber der absoluten Grösse nach unverändert. Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Robert Mayer 1842, Joule 1843, Helmholtz 1847.

3. Für die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie gilt erfahrungsgemäss noch die besondere Bedingung, dass nur in der Weise und in dem Masse Wärme in mechanische Arbeit verwandelt werden kann, als Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergeht. Carnot 1824, Clausius 1850.

Die Differentialgleichung heisst: $d A = Q \frac{d T}{T}$, worin d A die gewonnene Arbeit bedeutet, Q die Wärmemenge, welche von der absoluten Temperatur $T + d T$ auf die Temperatur T gesunken ist.

Die rechnerische Anwendung dieses zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf mannigfache

physikalische und chemische Vorgänge bildet einen der grössten Fortschritte der allgemeinen Chemie.

4. Die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse wird geregelt durch das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Dalton 1808. Zwei Stoffe verbinden sich nicht in beliebigen Massenverhältnissen, sondern nur in einem bestimmten oder auch in mehreren zu einander in einfacher, rationaler Zahlenbeziehung stehenden Verhältnissen.

So verbindet sich z. B. Eisen mit Sauerstoff in den Verhältnissen $56:16$, $2 \times 56:3 \times 16$, $3 \times 56:4 \times 16$.

5. Bei dem Bemühen, die chemischen Substanzen zu zerlegen, ist man auf etwa 70 Stoffe gestossen, die man gegenwärtig nicht weiter zerlegen kann: Elemente.

6. Man nimmt an, dass die Elemente aus nicht mehr zerlegbaren kleinsten Teilen — Atomen — bestehen, und dass durch das Zusammentreten der Atome verschiedener Elemente die kleinsten Teile der Verbindungen gebildet werden [11].

7. Je nach der Anzahl der Wasserstoffatome bezw. anderer dem Wasserstoffatom gleichwertiger kleinster Teile, die das Atom eines Elementes zu binden vermag, ist es 1=, 2= u. s. w. wertig. Valenz.

$$\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Wertigkeit}} = \text{Äquivalentgewicht.}$$

8. Im periodischen System werden die Elemente nach der Grösse ihres relativen Atomgewichtes

bezogen auf Sauerstoff = 16.

in Horizontalreihen und zugleich nach ihrer Valenz in Vertikalreihen geordnet. Lothar Meyer, Mendelejeff

1869. In dieser Anordnung findet die chemische Ähnlichkeit vieler Elemente ihren Ausdruck, ebenso zeigen die Schmelzpunkte und andere Eigenschaften, in das Schema eingetragen, periodische Änderungen.

Gase.

9. Gleiche Volumina verschiedener Gase werden durch Variationen des äusseren Druckes um gleiche Beträge verändert. — Boyle 1662, Mariotte 1679 —, ebenso durch Temperaturänderungen. — Gay Lussac 1802.

Z. B. wird durch Verdoppelung des Druckes das Gasvolumen auf die Hälfte verkleinert; durch Erhöhung der Temperatur um 1° wird das Gasvolumen um $\frac{1}{273}$ (= 0,00367) des Volumens bei 0° vermehrt. Hat also eine Gasmenge bei t° und p mm Quecksilber das Volumen v, so ist ihr Volumen bei 0° und 760 mm (auf 0° und 760 mm reduziert):

$$v^0 = v \cdot \frac{p}{760\left(1 + \frac{1}{273}t\right)}$$

(Bei feuchten Gasen ist von dem am Barometer abgelesenen Drucke der Druck des Wasserdampfes abzuziehen, der z. B. bei 20° 17 mm Quecksilber beträgt.)

Setze ich $t + 273 = T$ (absolute Temperatur), v_0 als das reduzirte Gasvolumen eines Mol [12] und $v_0 \cdot \frac{760}{273} = R$ (Gaskonstante), so lautet die Gleichung: $R \cdot T = v \cdot p$ (worin für alle Gase $R = 8{,}31 \cdot 10^7$ in absolutem Masse des c-g-s-Systems).

10. Diese Übereinstimmung führte zu der Hypothese — Avogadro 1811 —: In gleichen Raumteilen aller Gase sind — bei gleichem Druck und gleicher Temperatur — gleichviel kleinste Teile — Moleküle — enthalten.

11. Die Moleküle bestehen aus einem oder bei den meisten Stoffen aus mehreren Atomen. Man nimmt an,

dass das Molekül der Salzsäure aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff gebildet wird, dass das Molekül des Wasserstoffes aus 2 Atomen Wasserstoff besteht, dass Quecksilberdampf einatomig ist u. s. w.

12. Gemäss [10] lässt sich aus dem Vergleich der Dichte eines Gases mit der des Sauerstoffs (= 32) das relative Gewicht der Moleküle des Gases ableiten — Molekulargewicht oder Normalgewicht.

Ist die Dichte $\left(\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}\right)$ eines Gases (Dampfdichte), bezogen auf Luft, = d, so ist sein Molekulargewicht d . 28,98.

Eigentlich bezog man auf Wasserstoff als Einheit, $H_2 = 2$; dann wurde $O_2 = 31,93$. Da aber das Verhältnis der Molekulargewichte der meisten Stoffe zu Sauerstoff genauer bestimmt ist, als das zu Wasserstoff, so bezieht man jetzt auf $O_2 = 32,00$.

Bezieht man auf 32 Gramm Sauerstoff, so erhält man die Menge eines Grammmolekül oder Mol des betreffenden Stoffes.

1 Mol Sauerstoff	=	32 g
1 Mol Wasserstoff	=	2,02 g
1 Mol Chlorwasserstoff	=	36,46 g
1 Mol Quecksilber	=	200,3 g

13. Zahlenmässig festlegbare Eigenschaften der verschiedenen chemischen Substanzen bezieht man, um allgemein vergleichbare Werte zu erhalten, auf Molekulargewichte.

14. Solche Eigenschaften, welche für bestimmte Stoffgruppen denselben Wert haben, wie auch die Moleküle der in die betreffende Gruppe gehörenden Stoffe gebaut sein mögen, heissen kolligative Eigenschaften.

So ist [9] eine kolligative Eigenschaft der Gase.

15. Die kinetische Theorie der Gase erklärt aus dem Anprall der sehr rasch bewegten Moleküle den

Druck, welchen ein Gas auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausübt. Maxwell. Clausius.

Im Sinne dieser Theorie berechnete man die Geschwindigkeit und die Grösse der Moleküle.

So berechnete man für die Sauerstoffmolekel eine Geschwindigkeit von 461 Meter in der Sekunde, für den Durchmesser der Wasserstoffmolekel 0,000000016 mm = $1{,}6 . 10^{-8}$.

Flüssigkeiten.

16. Alle Gase können durch Erhöhung des Druckes und Erniedrigung der Temperatur zu Flüssigkeiten verdichtet werden.

Durch Drucksteigerung allein kann ein Gas nur unterhalb einer gewissen Temperatur, die für jedes Gas verschieden ist, verflüssigt werden — Kritische Temperatur. Andrews 1869.

Besonders in der Nähe ihrer Verflüssigung zeigen die bekannten Gase Abweichungen von dem Gesetze [**9**]. Theorie von van der Waals.

17. Alle flüssigen und festen Körper haben das Bestreben, in den gasförmigen Zustand überzugehen, besitzen Dampfdruck; dieser ist bei festen Körpern meist unmessbar klein.

18. Bei der Siedetemperatur ist der Dampfdruck gleich dem äusseren Druck.

19. Nach dem zweiten Hauptsatz [**3**] kann für eine gegebene Temperaturänderung die Änderung des Dampfdruckes berechnet werden, wenn man die entsprechende Volumänderung beim Übergang in den gasförmigen Zustand und die Verdampfungswärme für den betreffenden Stoff kennt.

*

Die Differentialgleichung heisst: $A . V . dP = q . \frac{dT}{T}$, darin ist $A = \frac{1}{423 . 10^5}$, V die Volumvermehrung, dP die (unendlich kleine) Änderung des Druckes, q die Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, dT ihre Änderung. — Die Anzahl von Grammkalorien, welche zur Verdampfung von 1 g Substanz erforderlich ist, heisst die Verdampfungswärme der Substanz. Eine Grammkalorie ist die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 0° auf 1° bringt. 1 Grammkalorie = $423 . 10^5$ Erg.

20. Zu den zahlenmässig festlegbaren Eigenschaften der Stoffe [13] gehört das Volumen, die Lichtbrechung und die Lichtzerstreuung.

Für Verbindungen sind diese eben genannten Eigenschaften nicht einfach gleich der Summe der für die Bestandteile ermittelten Werte, nicht rein additive Eigenschaften, sondern hängen auch mehr oder minder von der Sonderart der Verbindung ab, sind mehr oder minder konstitutive Eigenschaften.

Diese Verwickelung ist bis jetzt in den meisten Fällen noch nicht genügend gelöst worden.

21. Die Drehung der Polarisationsebene ist eine rein konstitutive Eigenschaft: Die Verbindungen, welche optisch aktiv sind, enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, d. h. das mit seinen 4 Valenzen 4 verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden hält. Van't Hoff, Le Bel 1874.

Fester Zustand.

22. Die Flüssigkeiten gehen durch Temperaturerniedrigung in den festen Zustand über — Gefrierpunkt —; die Temperatur, bei welcher der feste Körper flüssig wird, heisst Schmelzpunkt.

23. Nimmt ein Körper im flüssigen Zustand weniger Raum ein als im festen, so wird sein Schmelzpunkt durch Druckzunahme erniedrigt, ist das Volumen der Flüssigkeit grösser, erhöht.

Allgemein wird ein Vorgang, der mit Volumverminderung verbunden ist, durch Druckerhöhung befördert, und umgekehrt.

Auch diese Änderungen lassen sich nach [**3**] berechnen, entsprechend [**19**], wenn die Schmelzwärme und die Volumänderung bekannt ist.

Die Volumänderung ist beim Schmelzen viel kleiner als beim Übergang in den gasförmigen Zustand, der Einfluss des Druckes hier also gering.

Durch 1 Atmosphäre wird der Schmelzpunkt des Eises um 0,0074° erniedrigt.

24. Die festen Körper scheidet man in Kolloide und Krystalloide.

(„Kolloide“ wörtlich „leimartige“)

Krystallinische Körper zeigen in verschiedenen Richtungen (zu ihren Krystallaxen) Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften, Kolloide (auch amorphe Körper genannt) nicht.

Kolloide haben keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sie erweichen allmählich; bei krystallinischen Körpern ist der Übergang zur Flüssigkeit plötzlich.

25. Krystallisiert ein Körper in verschiedenen Formen, so nimmt er beim Erstarren zunächst die bei der Erstarrungstemperatur unbeständigere Form an; unterhalb der Temperatur, bei welcher die eine Form neben der andern dauernd bestehen kann (Umwandlungstemperatur), ist der Dampfdruck der dann unbeständigeren

Form grösser als der der beständigeren; bei der Umwandlungstemperatur sind beider Dampfdrucke gleich.

26. Isomorphe Stoffe besitzen nur im regulären System vollkommen übereinstimmende Krystallwinkel; in andern Fällen können die Abweichungen bis zu mehreren Graden betragen.

27. Das Produkt aus der spezifischen Wärme in das Atomgewicht (die Atomwärme) ist für die meisten Elemente nahe gleich 6,4. Dulong und Petit 1818.

Spezifische Wärme einer Substanz ist die Zahl von Grammkalorien, welche 1 g der Substanz um 1° erwärmt.

Daher wurde die spezifische Wärme vielfach zur Atomgewichtsbestimmung verwertet.

Einige Elemente mit kleinem Atomgewicht haben kleinere Atomwärme; für mehrere von ihnen ist nachgewiesen, dass ihre spezifische Wärme mit steigender Temperatur rasch zunimmt.

Die spezifische Wärme von Verbindungen ist angenähert eine additive Eigenschaft [**20**].

Verdünnte Lösungen.

28. Ist ein Stoff in sehr verdünnter Lösung enthalten, so gelten für sein Verhalten gegen Druck- und Temperaturänderungen angenähert dieselben Gesetze, als wenn er im gleichen Raume (den die Lösung einnimmt) dampfförmig vorhanden wäre. Van't Hoff 1886. Dem Dampfdruck entspricht hier der osmotische Druck.

29. Entsprechend ist auch der osmotische Druck eine kolligative Eigenschaft; ebenfalls wird die Dampfspannung des Lösungsmittels und sein Schmelzpunkt durch äquimolekulare Mengen verschiedener Substanzen

um gleiche Beträge geändert, die aber für verschiedene Lösungsmittel verschieden sind.

Äquimolekular heissen solche Mengen, welche zu einander im Verhältnis der Molekulargewichte der betreffenden Stoffe stehen.

Daher wird die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung vielfach zur Bestimmung von Molekulargewichten benutzt. Raoult 1887.

Ist die Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$, g die Anzahl der Gramme des Stoffes, welche in G Gramm des Lösungsmittels gelöst sind, k eine Konstante, so ist das Molekulargewicht des Stoffes $m = \frac{k \cdot g}{\triangle \cdot G}$; k ist für Eisessig = 3860, für Benzol = 5000.

30. Das Diffundieren von Stoffen aus ihrer konzentrierteren in die verdünntere Lösung wird durch die Verschiedenheit der osmotischen Drucke bewirkt. Dass trotz der oft beträchtlichen Grösse des osmotischen Druckes (für 1 prozentige Salpeterlösung mehr als 3 Atmosphären) die Diffusion verhältnismässig langsam vor sich geht, erklärt sich aus der Reibung, die die Molekeln bei der Bewegung in der Lösung erfahren.

31. Durch Wände, die aus Kolloiden gebildet sind (z. B. Pergamentpapier, Leimschichten), wandern Kolloide nicht, wohl aber Krystalloide, so dass man beide von einander trennen kann. — Dialyse z. B. der Kieselsäure.

Kolloide haben einen äusserst geringen osmotischen Druck.

32. Aber man kann auch Membranen herstellen, welche die Diffusionsgeschwindigkeit von Krystalloiden so bedeutend verlangsamen, dass man solche Membranen zur Messung des osmotischen Druckes benutzen kann. Pfeffer 1877.

Eine derartige Scheidewand, welche nur das Lösungsmittel, nicht das Gelöste durchlässt (z. B. aus wässriger Zuckerlösung nur Wasser, nicht

Zucker) — semipermeable (halbdurchlässige) Membran — wird z. B. erhalten, wenn man eine poröse Thonzelle mit Kupfersulfatlösung tränkt und dann mit Kaliumferrocyanidlösung behandelt.

33. Entsprechend der Analogie zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck erlaubt auch hier der zweite Hauptsatz die Berechnung der bei Konzentrationsänderungen geleisteten Arbeit (der osmotischen Arbeit).

34. Für konzentriertere Lösungen gelten kompliziertere Gesetze, die nur wenig erforscht sind.

Chemische Mechanik.

Die chemische Mechanik behandelt die Theorie der chemischen Vorgänge und Gleichgewichtszustände.

35. Phasengesetz. Gibbs 1876. Herrscht in einem System überall gleicher Druck und gleiche Temperatur und sind in ihm durch natürliche Trennungsflächen heterogene Teile abgegrenzt, so nennt man diese Teile Phasen. Bestandteile eines solchen Gebildes sind die Stoffe, aus denen man alle beteiligten Phasen zusammensetzen kann. (Dabei kann die Menge eines Bestandteils einer Phase in einer andern auch Null sein.) Die Existenzfähigkeit solcher Gebilde ist an Bedingungen geknüpft. Die Zahl der Freiheiten, d. h. der Bedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung einer Phase), die man ändern kann, ohne das System zu zerstören, ist, wenn F die Zahl der Freiheiten, B die der Bestandteile, P die der Phasen bedeutet:

$$F = B + 2 - P.$$

☞ Beispiele: Im System: Wasser und Wasserdampf habe ich einen Bestandteil (H_2O) und 2 Phasen; $F = 1 + 2 - 2 = 1$, d. h. ich darf entweder den Druck variiren oder die Temperatur; ist eine von beiden Grössen ge-

geben, so ist es auch die andere und es sind alle Umstände des Gebildes bestimmt. Das Gebilde „Eis, Wasser, Dampf“ ist 1 Bestandteil in 3 Phasen; $F = 1 + 2 - 3 = 0$; es enthält also keine Freiheit mehr, ist nur bei einer bestimmten Temperatur unter bestimmtem Druck ($+ 0{,}0074^0$ und 4,57 mm Quecksilber) existenzfähig. Das System „festes Natriumchlorid, seine Lösung in Wasser, Dampf“ hat 2 Bestandteile ($NaCl$ und H_2O) in 3 Phasen (1 festen, 1 flüssigen und der gasförmigen), also $2 + 2 - 3 = 1$ Freiheit; ich kann also die Temperatur oder den Druck oder die Konzentration der Salzlösung ändern.

36. Bei kontinuierlicher Änderung der freigelassenen Bedingungen eines Gebildes kann man an eine Grenze gelangen, an welcher zwei Phasen einander gleich werden und dadurch zu einer Phase zusammentreten — kritischer Punkt. So verschwindet der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas bei der kritischen Temperatur [**16**].

37. Unter günstigen Umständen kann ein Körper länger in einer Phase verharren, als der Berechnung entspricht — so bei der Überkaltung —; die Anwesenheit (von „Keimen“) der andern Phase verhindert dies. Metastabile Zustände.

38. Die Geschwindigkeit, mit der ein chemischer Vorgang verläuft — gemessen durch das Verhältnis der umgesetzten Menge zur Zeit — heisst Reaktionsgeschwindigkeit.

39. Jede chemische Reaktion hat einen Widerstand zu überwinden, der die Umwandlung rückgängig zu machen strebt. Man kann den Vorgang so betrachten, dass die entgegengesetzten Reaktionen unabhängig neben einander

verlaufen. — Prinzip der Koexistenz. Wird ihre Geschwindigkeit gleich, so findet Gleichgewicht statt.

Bei sogenannten vollständigen Reaktionen ist die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion äusserst klein.

40. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so grösser, je grösser die Konzentration des wirkenden Stoffes ist.

(So gilt für die Inversion des Rohrzuckers die Gleichung

$$\log C_0 - \log C = k . \vartheta,$$

worin C_0 die Anfangskonzentration des Rohrzuckers, C seine Konzentration nach der Zeit ϑ und k eine Konstante bedeutet.)

Andererseits ändert sich die Tendenz, mit der ein Stoff sich zu bilden strebt, umgekehrt mit seiner Konzentration. Guldberg und Waage 1867.

Die Einheit der Konzentration ist 1 Mol [**12**] im Liter.

41. Steigerung der Temperatur erhöht sehr bedeutend die Geschwindigkeit.

42. Die Gegenwart „fremder", d. h. nicht in der Reaktionsgleichung auftretender Stoffe beeinflusst die Geschwindigkeit. Manche Substanzen können, auch wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden sind, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend ändern — Katalysatoren. Sie üben auch auf die entgegengesetzte Reaktion den gleichen Einfluss aus.

So wird durch die Gegenwart von Schwefelsäure die Esterbildung sehr beschleunigt, ebenso aber auch die Verseifung.

Ähnlich wie ein Katalysator wirkt auch Belichtung.

43. Alle Phasen, welche mit einander im Gleichgewichte stehen, können einander bei beliebigen anderen

leichgewichten, bei denen ein gemeinsamer Bestandteil in Frage kommt, vertreten. Daher ist der ampfdruck eines Stoffes ein Mass für die wirksame enge, mit der er sich in Lösungen am Gleichgewicht eteiligt.

44. Je nach der Anzahl der Bestandteile untercheidet man Gleichgewichte erster, zweiter u. s. w. rdnung.

Gleichgewichte erster Ordnung.

45. Zerfällt ein Molekül eines Gases in n Moleküle ines andern und sind a und b die bezüglichen Konentrationen, so ist das Gleichgewicht bei konstanter emperatur gegeben durch

$$a = k \cdot b^n;$$

. B. für die Umwandlung von N_2O_4 in $2\,NO_2$

$$a = k \cdot b^2.$$

Gleichgewichte zweiter Ordnung.

Lösungen.

46. Gase in Gasen. Die Gase mischen sich in llen Verhältnissen; daher kann in keinem Gebilde ehr als eine Gasphase sein. Im Gasgemisch übt der Bestandteil denselben Druck aus, als wenn er im etreffenden Raume allein vorhanden wäre. Teildruck es Bestandteils. Dalton 1805.

47. Gase in Flüssigkeiten. Die von einer lüssigkeitsmenge absorbierte (nicht chemisch gebundene) asmenge ist proportional dem Druck. Henry 1803. trenge gilt dieser Satz nur für verdünntere Lösungen.

Übersättigung tritt leicht ein; so ist beim Siedeverzug die Flüssigkeit mit ihrem eigenen Dampfe übersättigt.

48. Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Einige Flüssigkeiten haben unbegrenzte Löslichkeit in einander (sind mischbar), bei andern ist die gegenseitige Löslichkeit begrenzt.

49. Der Druck hat nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit, beträchtlichen die Temperatur. Bei der kritischen Lösungstemperatur wird die gegenseitige Löslichkeit unbegrenzt, zwei Flüssigkeitsphasen fliessen zu einer zusammen.

50. In einem System aus 2 Bestandteilen, 2 flüssigen und 1 gasförmigen Phase ist $(2 + 2 - 3 = 1)$ 1 Freiheit; also sind bei gegebener Temperatur auch die Konzentrationen in den Phasen bestimmt.

Beispiel. Setze ich zu einer gegebenen Menge Wasser Äthyläther, so löst sich dieser im Wasser, bis es mit Äther gesättigt ist; weiter zugesetzter Äther bildet über dem Wasser eine Schicht mit Wasser gesättigten Äthers. Nunmehr haben wir eine zweite Flüssigkeitsphase; durch fortgesetztes Zufügen von Äther wird an diesem Gleichgewicht nichts geändert, bis schliesslich alles Wasser im Äther gelöst und damit die erste Flüssigkeitsphase verschwunden ist.

51. Ist eine Flüssigkeit in einer andern gelöst, so hat der von der Lösung entwickelte Dampf im allgemeinen andere Zusammensetzung als die Lösung; in besonderen Fällen kann die Zusammensetzung gleich sein — konstant siedende Gemenge. Solche Lösungen hat man früher für chemische Verbindungen gehalten, aber die Zusammensetzung ihres Dampfes ändert sich stetig mit dem Druck.

52. Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Hier giebt es nur begrenzte Löslichkeit; absolute Unlöslichkeit ist nicht bekannt. Allotropen Formen desselben Stoffes kommt verschiedene Löslichkeit zu, ebenso Salzen, die sich nur durch ihren Krystallwassergehalt unterscheiden (z. B. $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ und $Na_2SO_4 + 7\,H_2O$).

Die Übersättigung wird durch Anwesenheit kleiner Mengen der festen Phase („Krystallkeime") verhindert.

Die Löslichkeit einer Substanz ändert sich stetig mit der Temperatur, plötzliche Änderung der Löslichkeit zeigt eine Umwandlung des festen Stoffes unter der Lösung an.

Bei der Umwandlungstemperatur [25] ist die Löslichkeit zweier Formen eines Stoffes gleich.

Der Einfluss des Druckes ist sehr klein.

53. Zwei feste Stoffe. Aus einer konzentrierten Lösung eines festen Stoffes scheidet sich gewöhnlich bei sinkender Temperatur ein Teil des Gelösten aus, bei weiterem Erkalten erscheint schliesslich daneben auch das Lösungsmittel in fester Form — Kryohydrate. Wir haben 4 Phasen (2 feste Phasen, Lösung, Dampf), 2 Bestandteile, also keine Freiheit — kryohydratischer oder eutektischer Punkt; dann scheiden sich beide Bestandteile gleichzeitig aus — eutektisches Gemisch.

54. Feste Lösungen. Van't Hoff 1890. Ihr Kennzeichen ist das gleiche wie für alle Lösungen: Homogenität bei stetig veränderlicher Zusammensetzung und stetig veränderlichen Eigenschaften.

So lässt sich aus manchen natürlichen Silikaten das Wasser in beliebigen Mengen austreiben, ohne dass die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren, während ihr

Dampfdruck stetig kleiner wird. Auch lässt sich das ausgetriebene Krystallwasser durch andere Flüssigkeiten ersetzen, ohne dass die Durchsichtigkeit verloren geht.

Aufnahme eines Gases zu einer festen Lösung finden wir beim Palladiumwasserstoff.

Auch Glas scheint eine feste Lösung zu sein.

55. Der wesentlichste Unterschied zwischen einer Lösung und einem Gemenge ist der, dass ein gelöster Stoff einen kleineren Dampfdruck hat als in reinem Zustande, und dass zu seiner Ausscheidung aus der Lösung Arbeit erforderlich ist.

Andere Gleichgewichte zweiter Ordnung.

56. Vereinigen sich m_1 Moleküle eines Gases mit m_2 Molekülen eines andern zu n Molekülen, so ist die Gleichgewichtsbedingung für konstante Temperatur:

$$a_1^{m_1} . a_2^{m_2} = k . b^n, \quad \text{[vergleiche 45]}$$

worin a_1, a_2 und b die betreffenden Konzentrationen bedeuten.

Ein Beispiel bietet der Jodwasserstoff, welcher bei dunkler Rotglut in Wasserstoff und Joddampf zerfällt, während andererseits bei der gleichen Temperatur J_2 und H_2 zu 2 HJ zusammentreten; hier wird $m_1 = m_2 = 1$, $n = 2$ und $a_1 . a_2 = k . b^2$.

Da keine Volumänderung eintritt, ist der Druck ohne Einfluss auf die Reaktion.

57. Vereinigen sich m_1 Moleküle mit m_2 Molekülen zu einem festen Stoffe, so ist dessen Konzentration konstant (ausgenommen den Fall fester Lösungen [54]), also

$$a_1^{m_1} . a_2^{m_2} = k.$$

Zum Beispiel ist für

$$NH_3 + H_2S = NH_4 . HS$$

$m_1 = m_2 = 1$ und $a_1 . a_2 = k$.

Vermehrt man also die Konzentration des Ammoniaks allein, so wird die Konzentration des Schwefelwasserstoffs kleiner, indem sich festes Ammoniumhydrosulfid bildet und umgekehrt.

Im besonderen Falle $a_1 = a_2$ ist hier die Zusammensetzung des Dampfes bei Änderung der Temperatur dauernd gleich der Zusammensetzung des festen Stoffes, als wenn das Ammoniumhydrosulfid unzersetzt vergaste; da durch die Spaltung die Zahl der Moleküle vermehrt wird, so ist die Dampfdichte kleiner als für die unzersetzte Substanz. In derartigen Fällen „abnormer" Dampfdichte erblickte man früher einen Widerspruch mit der Avogadro'schen Hypothese [10]. Der Zersetzungsdruck nimmt mit steigender Temperatur zu.

58. Bei 2 festen Phasen werden in der Formel [**56**] 2 Konzentrationen konstant, daher auch die dritte. Ein Beispiel bietet die Zersetzung des Calciumcarbonats durch Glühen:

$$Ca\,CO_3 = Ca\,O + CO_2.$$

Wir haben 3 Phasen, 2 Bestandteile, 1 Freiheit: für eine gegebene Temperatur wird der Druck (die Konzentration) der Kohlensäure konstant.

(Der Druck eines Gases ist seiner Konzentration proportional. Wird das Volumen eines Gases auf die Hälfte verkleinert, so wird seine Konzentration verdoppelt, ebenso sein Druck [9].)

Thermochemie.

59. Die Thermochemie bestimmt die bei Reaktionen entwickelte oder verbrauchte Wärme.

Solche Vorgänge, welche Wärme entwickeln, heissen exothermisch, solche, welche Wärme absorbieren, endothermisch, die Wärmetönung ist positiv oder negativ.

Wärmetönung ist die Änderung der Energie des Systems, die Summe der bei dem Vorgang entwickelten Wärme und der geleisteten äusseren Arbeit.

60. Man spricht je nach der Art des Vorganges von Bildungswärme, Dissoziationswärme, Verbrennungswärme, Lösungswärme, Neutralisationswärme u. s. w.

61. Die Gleichung

$$S + O_2 = SO_2 + 71\,080$$

bedeutet, dass bei der Vereinigung von 32 g Schwefel mit 2 × 16 g Sauerstoff eine Wärmemenge von 71 080 Grammkalorien entwickelt wird.

Ist ein Stoff in sehr viel Wasser gelöst, so bezeichnet man dies durch aq:

$$(HCl + aq) + (NaOH + aq) = (NaCl + aq) + 13\,700$$

Wenn aus der Beschreibung des Anfangszustandes der Endzustand sofort zu ersehen ist, pflegt man kurz die Symbole der reagierenden Stoffe durch ein Komma getrennt in eine gemeinsame Klammer zu setzen:

$$(S, O_2) = 71\,080.$$

63. Die Wärmetönung ist abhängig von der Temperatur.

64. Wesentlich beeinflusst der Aggregatzustand die Wärmetönung. Um diesen in der Energiegleichung auszudrücken, kann man schreiben (in Kursivschrift): $\underline{H_2O}$, (H_2O), $\overline{H_2O}$ für Eis, Wasser, Wasserdampf (Pfaundler); Ostwald schreibt $[H_2O]$, H_2O, (H_2O).

(Die Schmelzwärme des Wassers ist 80, seine Verdampfungswärme bei 100° 536,2) $2\,\overline{H} + \overline{O} = (H_2O) + 68200$ bei 0°.

Ionentheorie.

65. Verdünnte wässrige Lösungen von starken Säuren oder Basen oder deren Salzen besitzen einen grösseren osmotischen Druck und bewirken entsprechend eine grössere Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, als sich aus ihrem Molekulargewicht berechnet.

66. Man nimmt an, dass sich in diesen Lösungen mehr kleinste Teile der gelösten Stoffe befinden, als ihrem Molekulargewicht entspricht, indem eine Anzahl seiner Moleküle in der Lösung gespalten sind — elektrolytische Dissoziation — und bezeichnet die Teile, in welche die Moleküle dissoziiert sind, als Ionen. Arrhenius 1887.

67. Mit wachsender Verdünnung nimmt die Dissoziation zu.

68. Der Grad der Dissoziation ist für verschiedene Lösungsmittel verschieden: Wasser dissoziiert stark, ähnlich wirkt flüssiges Ammoniak, in geringerem Grade Alkohol; Benzol dissoziiert fast gar nicht.

69. Alle derartigen Lösungen leiten die Elektrizität. Es werden an den Polen, wo der elektrische Strom der Lösung zugeführt wird, Spaltungsprodukte der gelösten Substanzen abgeschieden und zwar aus den Lösungen verschiedener Substanzen durch gleiche Stromstärke ihren chemischen Äquivalenten [7] proportionale Mengen. — Faraday 1833.

1 Ampère scheidet in der Sekunde ab: 1,1181 mg Ag, 0,32858 mg Cu aus Kupfersulfatlösung, 2 × 0,32858 mg Cu aus Kupferchlorürlösung.

70. Man nimmt an, dass die Ionen den Transport der Elektrizität durch die Lösung besorgen, indem die eine Art, die Anionen, zum positiven, die andern, die

Kationen, zum negativen Pol wandern, und zwar, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und der Kationen unabhängig von einander sind.

Ein zweiwertiges Ion transportiert die doppelte Elektrizitätsmenge wie ein einwertiges, u. s. w.

71. Analysiert man die an die Pole gewanderten Stoffe, so kann man daraus die Art und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bestimmen. Hittorf 1853.

72. Mit wachsender Verdünnung der erwähnten Lösungen wächst ihre molekulare Leitfähigkeit (vergl. [**13**]) bis zu einem Grenzwert.

Man nimmt an, dass bei unendlicher Verdünnung die Molekeln des Gelösten vollständig dissoziiert sind.

Für die meisten dissoziierten Stoffe kann dieser Grenzwert schon bei messbaren Verdünnungen festgelegt werden.

73. So kann man den Dissoziationsgrad einer Lösung von gegebener Konzentration durch Vergleich ihrer Leitfähigkeit mit der bei sehr grosser Verdünnung bestimmen. Ostwald 1888.

74. Nach dieser Theorie sind nicht dissoziierte Lösungen Nichtleiter.

75. Das Natriumchlorid zerfällt in das Kation Na und das Anion Cl, Schwefelsäure kann in das Kation H und die Anionen HSO_4 und SO_4 zerfallen; die Ionen von Cyansilber in Cyankaliumlösung sind das Kation K und das Anion $Ag(CN)_2$. Wasser hat als Kation H und als Anion die Hydroxylgruppe OH; es ist äusserst wenig dissoziiert und ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität.

76. Solche Ionen, welche mehr als ein Atom enthalten, heissen komplexe Ionen.

Das einwertige Kation des Kupfers wird von dem *zweiwertigen* durch die Schreibweise $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ unter-

schieden, entsprechend das zweiwertige Anion SO_4'' gekennzeichnet.

77. Für die Gleichgewichte zwischen den Ionen untereinander und den nicht gespaltenen Molekeln — elektrolytische Gleichgewichte — gelten entsprechende Formeln wie für die bisher behandelten Gleichgewichte.

78. Die Anwendung dieser Anschauungen auf die analytische Chemie erklärt eine Anzahl bisher unklarer Erscheinungen.

Die Reaktionen der qualitativen Analyse beziehen sich vielfach auf die Ionen.

So ist Salzsäure ein Reagens auf das Kation Ag; in der Lösung von Silbersalzen in überschüssiger Cyankaliumlösung bewirkt Salzsäure nicht die charakteristische weisse Fällung, weil in dieser Lösung das Silber als komplexes Anion $Ag(CN)_2$ enthalten ist.

79. Säuren enthalten das Kation H, Basen das Anion OH. Der Neutralisationsvorgang besteht in der Vereinigung dieser beiden Ionen zu Wasser. Daher ist für vollständig dissoziierte Säuren und Basen die Neutralisationswärme gleich.

$$\left(\overset{+}{H}\,aq, \overset{-}{O}H\,aq\right) = 13700. \quad \text{(vergl. [61].)}$$

Ist die Säure oder die Base nicht vollständig dissoziiert, so muss erst eine gewisse Arbeit zur Dissoziation aufgewendet werden.

80. Eine Säure ist um so stärker, je mehr sie dissoziiert ist, je grösser die Konzentration der H-Ionen.

81. Ist in zwei Säurelösungen die Konzentration der H-Ionen dieselbe, so ändert sich beim Vermischen ihr Dissoziationsgrad nicht. Zwei Lösungen, welche

gegenseitig ihren Dissoziationsgrad nicht ändern, heissen isohydrisch.

82. Durch die Berücksichtigung des elektrolytischen Gleichgewichtes erklärt sich z. B., warum durch Zusatz von Natriumacetat die Fällung des Schwefelzinks aus saurer Lösung ermöglicht wird: Die Konzentration der Wasserstoffionen wird durch diesen Zusatz so stark vermindert, dass die Fällung hinreichend vollständig erfolgt.

83. Hydrolyse. Die Ionen des Wassers beteiligen sich in messbarer Weise am Gleichgewicht bei der Auflösung von Salzen sehr schwacher Säuren oder Basen (deren Dissoziationsgrad von gleicher Grössenordnung ist, wie der des Wassers).

So zerfällt Phenolnatrium bei der Auflösung in Wasser in das Kation Na und das Anion C_6H_5O, welches sich mit dem H-Ion des Wassers zu Phenol C_6H_5OH (einer sehr schwachen Säure) verbindet. Sind so die vorhandenen freien H-Ionen des Wassers verbraucht, so wird das Gleichgewicht durch Spaltung anderer Wassermoleküle hergestellt, bis die für das Gleichgewicht erforderliche Menge von Phenol entstanden ist, welches sich durch seinen charakteristischen Geruch kenntlich macht; durch die freigewordenen Hydroxylionen des Wassers ist die Lösung merklich alkalisch geworden.

Diese Spaltung von Salzen durch das Wasser in Säure und Base nennt man Hydrolyse

84. Indikatoren. Ein alkalimetrischer Indikator ist eine schwache Säure oder Base, deren Ion eine andere Färbung zeigt als die nicht dissoziierte Verbindung. Ostwald 1894.

So ist z. B. das Anion des Methylorange, der Sulfosäure des Dimethylamidoazobenzols, gelb, die nicht dissoziierte Verbindung rot.

Füge ich zu Natronlauge, die durch Methylorange schwach gelb gefärbt ist, allmählich Salzsäure, so verbinden sich die H-Ionen der Säure mit den OH-Ionen der Base; schliesslich entsteht, nachdem die OH-Ionen aufgebraucht sind (die Base neutralisiert ist), unter dem Einfluss überschüssiger H-Ionen nicht dissoziierte rote Sulfosäure.

Schärfe des Farbwechsels wird erzielt durch passende Auswahl des Indikators, gemäss der Stärke der zu titrierenden Säure und Base.

85. Volta'sche Ketten. In den Volta'schen Ketten (galvanischen Elementen) wird chemische Energie in elektrische verwandelt.

86. Die Spannung der Ketten ist von der Temperatur abhängig.

Solche Ketten, deren Spannung mit steigender Temperatur abnimmt, verwandeln einen Teil ihrer chemischen Energie in Wärme; umgekehrt erzeugen solche Ketten, deren elektromotorische Kraft mit der Temperatur wächst, mehr elektrische Energie, als der in ihnen entwickelten chemischen Energie entspricht; sie decken das Defizit durch Wärmeentnahme aus der Umgebung, arbeiten unter Abkühlung. Helmholtz 1882.

87. In Oxydations- und Reduktionsketten wird durch diese Reaktionen Elektrizität gewonnen, in Konzentrationsketten durch Änderung der Konzentration von Lösungen.

88. Dank den neuen Anschauungen, welche ich in dieser Zusammenstellung anzudeuten versucht habe, besitzen wir jetzt eine Theorie der Volta'schen Ketten, welche die Vorgänge in ihnen sowohl qualitativ als quantitativ erklärt. Nernst 1889.

Atomgewichte.

(O = 16.)

1.	Aluminium	Al	27,1
2.	Antimon	Sb	120,3
3.	Argon	A	39,91
4.	Arsen	As	75,0
5.	Baryum	Ba	137,43
6.	Beryllium	Be	9,08
7.	Blei	Pb	206,91
8.	Bor	B	11,0
9.	Brom	Br	79,963
10.	Cadmium	Cd	112,1
11.	Calcium	Ca	40,0
12.	Cäsium	Cs	132,9
13.	Cerium	Ce	140
14.	Chlor	Cl	35,453
15.	Chrom	Cr	52,1
16.	Eisen	Fe	56,0
17.	Erbium	Er	166
18.	Fluor	Fl	19,00
19.	Gadolinium	Gd	156
20.	Gallium	Ga	69,9
21.	Germanium	Ge	72,3
22.	Gold	Au	197,2
23.	Helium	He	3,96
24.	Indium	In	113,7
25.	Iridium	Ir	193,2
26.	Jod	J	126,85
27.	Kalium	K	39,15
28.	Kobalt	Co	59
29.	Kohlenstoff	C	12,00
30.	Krypton	Kr	> 45
31.	Kupfer	Cu	63,6
32.	Lanthan	La	138,5
33.	Lithium	Li	7,03
34.	Magnesium	Mg	24,36
35.	Mangan	Mn	55,0
36.	Molybdän	Mo	96,0
37.	Natrium	Na	23,05
38.	Neodym	Nd	143,6
39.	Neon	Ne	20
40.	Nickel	Ni	58,7
41.	Niobium	Nb	94,2
42.	Osmium	Os	192
43.	Palladium	Pd	106
44.	Phosphor	P	31,03
45.	Platin	Pt	194,8
46.	Praseodym	Pr	140,4
47.	Quecksilber	Hg	200,3
48.	Rhodium	Rh	103
49.	Rubidium	Rb	85,4
50.	Ruthenium	Ru	101,7
51.	Samarium	Sa	150
52.	Sauerstoff	O	16,00
53.	Scandium	Sc	44,1
54.	Schwefel	S	32,06
55.	Selen	Se	79,1
56.	Silber	Ag	107,934
57.	Silicium	Si	28,4
58.	Stickstoff	N	14,041
59.	Strontium	Sr	87,61
60.	Tantal	Ta	183
61.	Tellur	Te	127,3
62.	Thallium	Tl	204,1
63.	Thorium	Th	232,4
64.	Thulium	Tu	171
65.	Titan	Ti	48,1
66.	Uran	U	239,4
67.	Vanadin	Vd	51,3
68.	Wasserstoff	H	1,007
69.	Wismuth	Bi	208,5
70.	Wolfram	W	184
71.	Xenon	X	> 65
72.	Ytterbium	Yb	173,2
73.	Yttrium	Y	88,7
74.	Zink	Zn	65,4
75.	Zinn	Sn	118,5
76.	Zirkonium	Zr	90,6

Periodisches System.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	
He 4	Li 7	Be 9,1	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	—
Ne 20	Na 23	Mg 24,4	Al 27,1	Si 28,4	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5	—
Ar 40	K 39,1	Ca 40	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 56, Ni 58,7, Co 59
Kr > 45	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79,1	Br 80,0	—
X > 65	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0	—	Ru 102, Rh 103, Pd 106
—	Ag 107,9	Cd 112	In 114	Sn 118,5	Sb 120	Te 127	I 126,9	—
—	Cs 133	Ba 137,4	La138 etc.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191, Ir 193, Pt 195
—	Au 197,2	Hg 200,3	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208	—	—	—
—	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	—
	etc.: An diese Stelle gehören auch Cer, Neodym, Praseodym							

Inhaltsverzeichnis.

(Die Zahl verweist auf den betreffenden Paragraphe

Gedruckt bei Carl Salewski, Berlin C., Neue Friedrichstr. 44.









